Über die Kolbe'sche Elektrosynthese bei der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure und beim Halbester der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Spiegelberg

aus Aarburg

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1929

Über die Kolbe'sche Elektrosynthese bei der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure und beim Halbester der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure

Verkürzte Fassung der

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Spiegelberg

aus Aarburg

BASEL

Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.

1929

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *Fr. Fichter* und Dr. *H. Rupe*.

Basel, den 2. Mai 1929.

Prof. Dr. *G. Senn*,
Dekan.

Herrn *Hans Spiegelberg* wurde von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät der Universität Basel am 2. Mai 1929 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 2. Mai 1929 genehmigten Inaugural-Dissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Chemischen Anstalt der Universität Basel.
2. in der Universitätsbibliothek Basel.
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XII
Fasciculus Sextus.

MEINEN LIEBEN ELTERN
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Elektrolyse von Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure und der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure

---

1. *Einleitung.*

Die *Kolbe*'sche elektrochemische Kohlenwasserstoffsynthese und die ihr verwandte Estersynthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker* sowie die Alkoholbildung von *H. Hofer* und *M. Moest* sind bisher in wässriger Lösung nur mit den Salzen aliphatischer Säuren durchführbar; aromatische Säuren eignen sich nicht, einerseits weil sie unmittelbar nach Stromschluss sich an der Anode als unlöslicher und nicht leitender Überzug abscheiden, andrerseits weil die ihnen zu Grunde liegenden aromatischen Kohlenwasserstoffreste zu leicht der Oxydation (durch Hydroxylierung oder durch Kernverknüpfung) unterliegen. Bei einzelnen Säuren mit hydrierten Ringsystemen dagegen sind Elektrosynthesen gelungen: *M. J. Demjanow* und *M. Dojarenko*[2]) erhielten aus cyclobutan-carbonsaurem Kalium Cyclobutanol, *Demjanow* aus cyclohexan-carbonsaurem Kalium Cyclohexanol[3]), und *J. Walker* und *J. Henderson*[4]) haben Elektro-

[1]) Kurzer Auszug aus der handschriftl. Diss. *Hans Spiegelberg*, Basel 1929; vgl. auch vorläufige Mitteilung, Z. El. Ch. **35**, 710 (1929).

[2]) B. **40**, 2596 (1907).

[3]) Vgl. *A. Moser*, Elektrolyt. Prozesse der organ. Chemie, S. 48.

[4]) Soc. **63**, 495 (1893); **67**, 337 (1895); **69**, 748 (1896).

synthesen mit Salzen von Estersäuren der Camphersäurereihe durchgeführt.

Bei der Elektrolyse des Kaliumsalzes der Cyclopropan-carbonsäure, also eines möglichst einfachen Vertreters der hydrocyclischen Säuren, erhielten *Fr. Fichter* und *Hans Reeb*[1]) vor einigen Jahren an Stelle des erwarteten Cyclopropanols I den isomeren Allylalkohol II in Form des Allylesters der Cyclopropan-carbonsäure;

offenbar ist der Ring des unbeständigen Cyclopropanols aufgespalten worden. Diese Reaktion verläuft indes nicht glatt, es entstehen hoch siedende uneinheitliche Esterfraktionen von ähnlicher Zusammensetzung neben dem richtig siedenden Ester.

Unter allen Säuren des Cyclopropans gilt die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure als eine der beständigsten[2]). Wir stellten darum neue elektrochemische Versuche mit dieser Säure an, in der Hoffnung, nun Cyclopropanderivate an der Anode fassen zu können.

2. *Darstellung der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure.*

Zur Darstellung grösserer Mengen von cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure eignet sich am besten das klassische Verfahren von *M. Conrad* und *M. Guthzeit*[3]), durch Einwirkung von α,β-Dibrom-propionsäureester auf Dinatrium-malonester. Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des α,β-Dibrom-propionsäure-esters dient Allylalkohol III, der nach *L. J. Goldworthy* und *W. H. Perkin jr.*[4]) in Dibrom-propylalkohol IV übergeführt wird. Die Oxydation des gebromten Alkohols zur α,β-Dibrom-propionsäure V erfordert Vorsicht, um die Bildung von Nebenprodukten wie Oxalsäure und Tribromhydrin möglichst einzuschränken. Aus der α,β-Dibrom-propionsäure wird durch Kochen mit absolutem Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure der Äthylester VI dargestellt, der dann in Portionen von 75 bis 100 g mit Dinatrium-malonester zu Cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure-ester VII umgesetzt wurde, mit etwas besserer Ausbeute als bei den kleinen Ansätzen von *Guthzeit* und *Conrad*. Zur Verseifung wurden jedesmal 20 g Tricarbonsäure-ester mit 50-proz. wässriger Kalilauge in einem geräumigen Kolben am Rückfluss erhitzt, wobei die Reaktion rasch, gelegentlich sogar stürmisch verläuft. Die mit Salzsäure angesäuerte Lösung der Tricarbonsäure VIII wurde dann im Extraktionsapparat mit Äther ausgezogen und nach dem Trocknen

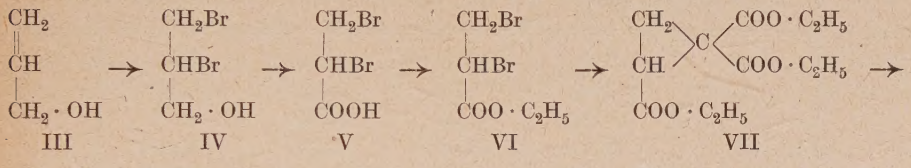
[1]) Helv. **6**, 450 (1923).

[2]) *A. Koetz*, J. pr. Ch. [2] **75**, 433 ff. (1907); *E. Buchner*, A. **289**, 212 (1895). Das Transisomere ist noch beständiger, fiel aber für uns ausser Betracht, weil wir für die Untersuchung der Zersetzung des Peroxyds auf eine Säure angewiesen waren, die die Fähigkeit der Anhydridbildung besitzt.

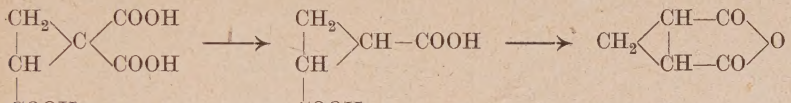
[3]) B. **17**, 1185 (1887).

[4]) Soc. **105**, 2665 (1914).

im Exsikkator der trockenen Destillation im Vakuum unterworfen. Das dabei entstehende Gemisch von Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure IX und ihrem Anhydrid samt den die Krystallisation verhindernden Nebenprodukten wurde zunächst mit Acetylchlorid behandelt und das erhaltene cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-anhydrid X im Vakuum sauber ausfraktioniert (Sdp. $_{12\,mm}$ 120°) und von höher siedenden Beimengungen getrennt. Aus dem reinen Anhydrid (Smp. 57°) gewinnt man schliesslich durch Erhitzen mit Wasser im Einschmelzrohr auf 140° im Schüttelofen die cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure; die etwas bräunliche Lösung wird mit wenig Tierkohle entfärbt und im Exsikkator verdunstet, wobei die Säure in dicken Krystallen vom Smp. 137° herauskommt.



III IV V VI VII



VIII IX X

Wenngleich die meisten Stufen dieser Reaktionenfolge glatt verlaufen und gute Ausbeuten liefern, so erfordert doch die Darstellung des Ausgangsmaterials ein grosses Opfer an Zeit und Geduld.

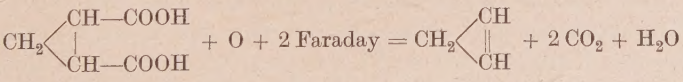
Da das Kaliumsalz der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure sehr zerfliesslich ist, haben wir für unsere Versuche das Natriumsalz vorgezogen, das zweimal aus Wasser umkrystallisiert wurde[1]).

0,3796 g Subst. verloren bei 125° 0,0781 g H_2O und gaben 0,2448 g Na_2SO_4

$C_5H_4O_4Na_2 + 2\frac{1}{2}\,H_2O$ Ber. H_2O 20,56 Na 21,00%
Gef. „ 20,57 „ 21,15%

3. *Elektrolyse des Natriumsalzes der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure.*

Eine *Kolbe*'sche Kohlenwasserstoffsynthese, analog dem Verhalten der Succinate, müsste nach dem Schema



Cyclopropen liefern und auf 1 Faraday 44 g Kohlendioxyd entwikkeln, während die zerstörende Oxydation nach

$$C_5H_6O_4 + 9\,O + 18\,\text{Faraday} = 5\,CO_2 + 3\,H_2O$$

auf 1 Faraday 12.222 g Kohlendioxyd ergeben sollte.

[1]) Ein *saures* Natriumsalz krystallisiert noch schöner.

Arbeitet man mit Platinanode und mit niederer Stromdichte, so bleibt die Ausbeute an Kohlendioxyd weit unter dem für die Zerstörung berechneten Werte, offenbar weil das Anion nur zu einem kleinen Teil angepackt wird. Steigende Stromdichte und verlängerte Elektrolysendauer lassen die Kohlendioxydausbeute dem für die zerstörende Oxydation berechneten Werte zustreben, wie Tabelle 1 zeigt.

Tabelle 1.

2 g $C_5H_4O_4Na_2+2\frac{1}{2}H_2O$ und 1,2 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure (entsprechend 1 Mol Säure auf 1 Mol Salz) wurden in Wasser zu 8 cm³ gelöst und ohne Diaphragma mit Platinanode und Kupferkathode elektrolysiert.

Stromdichte Amp./cm²	Coulombmeter g Cu	Amp.-Min.	CO_2 g	g CO_2 auf 1 Faraday
1	0,7393	37,41	0,1355	5,826
„	0,6180	31,27	0,1215	6,249
„	0,6459	32,68	0,1414	6,956
„	0,8370	42,35	0,2170	8,240
„	0,8860	44,83	0,2439	8,750
7	0,8191	41,45	0,1790	6,946
„	1,1162	56,47	0,3025	8,614
„	0,9034	45,71	0,2939	11,34

Eine Entscheidung über den Verlauf der Reaktion lässt sich indes so nicht treffen, man kann höchstens sagen, dass eine *Kolbe*'sche Synthese nur in geringem Umfang statthat.

Die bei den Elektrolysen aufgefangenen Gase wurden sorgfältig auf einen Gehalt an Kohlenwasserstoffen geprüft, indem sie nach völliger Entfernung des Kohlendioxyds in der Explosionspipette verbrannt wurden; das Gasgemisch ist reich an Wasserstoff und Sauerstoff und explodiert ohne weitere Zusätze. In der Tat liess sich dabei stets das Auftreten kleiner Mengen von Kohlendioxyd nachweisen; dasselbe konnte nur von einem Kohlenwasserstoff stammen, denn Kohlenoxyd war nicht vorhanden.

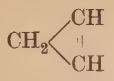
Im Bestreben, den Kohlenwasserstoff (der, auch wenn er ringförmig gebaut war, ungesättigt sein musste) zu fassen, wurde der Anodenraum in eine Tonzelle eingeschlossen und das von dort entweichende, an dem Kohlenwasserstoff etwas reichere Gas durch ein Natronkalkrohr und durch drei Kaliapparate mit Lösungen von Brom in Kaliumbromid geleitet, wobei der im Anodenraum sich einstellende hohe Gasdruck durch einen Druckregler auch im Kathodenraum aufrecht erhalten wurde, um das Herausdrücken des Anolyten zu vermeiden. Portionen von 5 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure und 6,7 g ihres Natriumsalzes, zu 35 cm³ gelöst, wurden so lange elektrolysiert, bis kein Strom mehr durchfloss. Es war dann immer noch etwas Säure im Anodenraum

nachzuweisen, die Lösung gab nun aber deutlich die Reaktion einer Persäure, starke augenblickliche Abscheidung von Jod aus Kaliumjodid. Percarbonat war nicht vorhanden.

In der Lösung von Brom in Kaliumbromid sammelten sich kleine Öltröpfchen, die mit Äther aufgenommen wurden und, nach dem Waschen mit verdünnter Natriumcarbonatlösung und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers, sich unter 12 mm Druck aus einem Bad von 110—140° destillieren liessen.

0,1979 g Subst.[1]) gaben 0,4149 g AgBr
0,0714 g Subst. gaben 0,1489 g AgBr
$C_3H_4Br_4$ Ber. Br 88,87%
Gef. „ 89,23; 88,75%

Der aus cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure entstehende Kohlenwasserstoff sollte, dem obigen Schema gemäss, Cyclopropen XI sein; doch ist auch eine Aufspaltung des Rings in Betracht zu ziehen, wodurch Propadien (Allen) XII oder Propin (Allylen) XIII entstehen könnten:


XI

$CH_2=C=CH_2$ XII

$CH_3—C\equiv CH$ XIII

Alle drei Kohlenwasserstoffe geben mit Brom Tetrabromide; beim Cyclopropen und beim Propin verläuft die Reaktion deutlich in zwei Stufen, unter vorheriger Bildung eines Dibromids. Das Dibromid aus Cyclopropen nimmt nur langsam weiteres Brom auf. Gegen das Vorliegen eines Dibromids auch nur als Bestandteil eines Gemisches spricht der Bromgehalt, der selbst bei der nicht destillierten Probe den Wert für das Tetrabromid erreichte[2]).

Folgende Eigenschaften sind etwa charakteristisch für die isomeren Tetrabromide (vgl. die Zusammenstellung, die *N. J. Demjanow* und *Marie Dojarenko*[3]) gelegentlich ihrer Untersuchung des Cyclopropens geben):

Tabelle 2.

Tetrabromid aus	Formel	Sdp. unter 19 mm	Smp.
Propin	$CH_3—CBr_2—CHBr_2$	122—123°	flüss.
Propadien	$CH_2Br—CBr_2—CH_2Br$	123—125° [4])	10—11° [5])
Cyclopropen	$CHBr_2—CH_2—CHBr_2$	154—156°	—

Es war bei der geringen Ausbeute an Tetrabromid nicht möglich, den Siedepunkt genau zu bestimmen; immerhin gibt die angewandte

[1]) Subst. nur im Vakuumexsikkator getrocknet, nicht destilliert.
[2]) Das Dibromid $C_3H_4Br_2$ würde 79,97% Brom verlangen.
[3]) B. **56**, 2207 (1923).
[4]) Sdp. unter 17 mm
[5]) *Lespiau*, Ann. chim. [7] **11**, 252 (1897).

Badtemperatur von höchstens 140° eine obere Grenze und spricht deutlich gegen das Vorliegen von Cyclopropen, bezw. 1,1,3,3-Tetrabrompropan.

Zur Unterscheidung von Propin und Propadien ist das Verhalten der Tetrabromide beim Abkühlen wichtig. Unser Tetrabromid erstarrte in Eis-Kochsalz-Mischung zu schönen Krystallnadeln, die bei ca. — 5° wieder schmolzen. *F. Morschoek* und *C. Dorno*[1]) geben als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal der Isomeren C_3H_4 an, dass das Tetrabromid aus Propin flüssig ist, dass aber das Tetrabromid aus Propadien bei — 18° erstarrt und bei 0° wieder schmilzt. Von ihrem 1,1,3,3-Tetrabrom-propan aus Cyclopropen sagen *Demjanow* und *Dojarenko*[2]): „Das bei 154—156° (19 mm) siedende Bromid verwandelt sich in festem Kohlendioxyd in eine glasige feste Masse[3]), zum Unterschied vom leicht krystallisierenden Tetrabromid des Allens."

Es ist leider kaum möglich, Propin oder Propadien selbst im Anodengas einwandfrei zu erkennen. Allerdings treten weder mit ammoniakalischer Silber-diammin-salzlösung noch mit ammoniakalischem Kupfer-(I)-diammin-chlorid die für Propin charakteristischen Niederschläge auf, aber man darf das Ausbleiben der Fällungen nicht zu hoch bewerten, denn die Silbersalzlösung wird durch den ebenfalls vorhandenen Formaldehyd geschwärzt, die Kupfer(I)salzlösung durch den Sauerstoff oxydiert. Der Formaldehyd vereitelt auch den Nachweis von Propin durch Fällung einer alkalischen Kaliummercurijodidlösung[4]). Mit Sublimatlösung erhält man einen weissen Niederschlag, der, mit verdünnter Salzsäure zersetzt, Aceton liefert, aber das ist eine allen drei isomeren Kohlenwasserstoffen gemeinsame Reaktion.

Mit der Feststellung von Propadien[5]) (Allen) als Produkt der Elektrolyse von cis-cyclopropan-1,2-dicarbonsauren Salzen wird es nun auch ohne weiteres verständlich, warum die Ausbeute an diesem ungesättigten Kohlenwasserstoff so niedrig bleibt; denn der grösste Teil des Propadiens wird sicherlich an der Anode sofort weiter oxydiert. Das ist beispielsweise für Acetylen längst von *A. Coehn*[6]) festgestellt worden; es wird in alkalischer Lösung quantitativ zu Ameisensäure, in saurer Lösung quantitativ zu Essigsäure oxydiert.

Es erhebt sich nun noch die Frage, ob das Propadien bei unserer Elektrolyse durch Umlagerung aus dem primär gebildeten Cyclopropen entstanden ist. Die von *N. J. Demjanow* und *M. Dojarenko*[7]) ange-

[1]) A. **342**, 190 (1905).

[2]) Loc. cit. S. 2205.

[3]) Auch *Freundler* stellt vom Tetrabromid aus Cyclopropen ausdrücklich fest „erstarrt nicht", C. r. **124**, 1157 (1897); Bl. [3] **17**, 611 (1897).

[4]) Bezügl. Formaldehyd und *Nessler*'s Reagens vgl. *Hugo Ditz*, J. pr. [2] **78**, 343 (1908).

[5]) In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass *F. Henrich* und *Adolf Herzog*, B. **52**, 2162 (1919), aus Glutaconsäure auch nicht Cyclopropen, sondern Acetylen erhielten.

[6]) Z. El. Ch. **7**, 681 (1901). [7]) B. **56**, 2200 ff. (1923).

stellten Beobachtungen über das Verhalten von Cyclopropen bieten leider gar keine Anhaltspunkte. Wohl betonen die Autoren, S. 2202, dass „der Vorrat an Energie im Cyclopropen grösser ist als im isomeren Allylen. Diese Eigentümlichkeit lässt sich durch die Annahme erklären, dass das Vorhandensein der Doppelbindung im Cyclopropenring eine beträchtliche Spannung hervorruft". Aber andrerseits haben sie, S. 2206, aus Cyclopropen beim Durchleiten durch ein mit Aluminiumoxyd beschicktes, auf 270—290° erwärmtes Glasrohr keine Umlagerung, sondern Polymerisation beobachtet; ob Propadien entstand, haben sie nicht untersucht, sie prüften nur — ohne Erfolg — auf Propin, weil dieses bei ihrer Darstellung von Cyclopropen aus Trimethyl-cyclopropyl-ammoniumhydroxyd $(CH_3)_3(C_3H_5)N \cdot OH$ neben Cyclopropen auftrat. Nach unseren weiter unten mitgeteilten Beobachtungen über die Umlagerung von Propadien in Propin würde vermutlich zuerst Propadien entstehen und sich erst sekundär in Propin umlagern.

Zugunsten der Annahme einer Umlagerung von Cyclopropen in Propadien ist die bekannte Umlagerung von Cyclopropan in Propylen anzuführen[1]), die nach *S. Tanatar*[2]) bereits bei Zimmertemperatur beginnt.

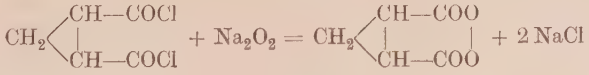
4. cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyd.

Um zu prüfen, ob, wie im Falle der Bernsteinsäure[3]), die thermische Zersetzung des Peroxyds dieselben Ergebnisse liefert wie die Elektrolyse der Salze, stellten wir das Peroxyd der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure her, und bereiteten zu diesem Zwecke zunächst das von *E. Buchner* und *W. Wedemann*[4]) nur vorübergehend erwähnte Dichlorid der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure. Das Chlorid siedet bei 102° unter 12 mm Druck.

0,3044 g Subst. gaben 0,5210 g AgCl

$C_5H_4O_2Cl_2$ Ber. Cl 42,48% Gef. Cl 42,34%

Die Einwirkung einer Lösung von Natriumperoxyd[5]) auf das cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-chlorid führt zur Bildung des Peroxyds nach

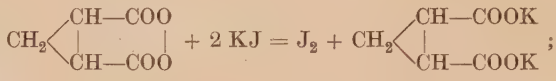


und zwar verläuft der Versuch am glattesten, wenn man 1 g Säurechlorid in 4 g Benzol löst und mit einer eiskalten, möglichst konzentrierten Lösung von 1,5 g Natriumperoxyd-oktahydrat tüchtig schüttelt.

[1]) Vgl. *Beilstein*, Hdbch. IV. Aufl., Bd. **4**, S. 16.
[2]) Z. physikal. Ch. **41**, 735 (1902).
[3]) *Fr. Fichter* und *Alb. Fritsch*, Helv. **6**, 329 (1923).
[4]) B. **38**, 1600 (1905).
[5]) Dargestellt nach *de Forcrand*, C. r. **129**, 1246 (1899).

Das cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyd fällt augenblicklich als lockere weisse, völlig amorphe Masse aus; es schwimmt auf der Benzolschicht, wodurch es der verseifenden Wirkung des starken Alkalis entzogen wird. Es gleicht dem Succinyl-peroxyd von *L. Vanino* und *E. Thiele*[1]) in seiner amorphen Beschaffenheit und ist vermutlich wie jenes polymerisiert; es ist unlöslich in Äther, Alkohol und Wasser, ebenso in Chloroform und Benzol, dagegen löslich in Aceton und Pyridin. Der Mangel an Krystallisationsfähigkeit veranlasst Adsorption von Wasser und erschwert die Darstellung reiner Präparate. Das Produkt wird auf dem Tonteller getrocknet und bildet dann ein weisses Pulver, das sich beim langsamen Erhitzen im Schmelzröhrchen bei ca. 93° unter Gasentwicklung zersetzt, während es bei raschem Erhitzen bei 85° explodiert, wobei gewöhnlich das Becherglas mit der Heizflüssigkeit zertrümmert wird. Das Peroxyd verpufft auch durch Schlag.

Zur Analyse wird das Peroxyd in wenig Aceton gelöst und mit wässriger Kaliumjodidlösung zusammengebracht. Nach dem Wegtitrieren des frei gewordenen Jods mit Natriumthiosulfat wäre eine neutrale Lösung zu erwarten, nach



sie reagiert aber stets sauer, infolge eines Gehalts an freier cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure, die durch die unaufhaltsame Zersetzung des Peroxyds entsteht und darin adsorbiert bleibt. Wird diese Säure mit Natronlauge titriert und die Mengen von Peroxyd und Säure zusammengezählt, so bleibt immer noch ein Fehlbetrag von meist über 20%, der auf Rechnung von adsorbiertem Wasser zu setzen ist; entfernen kann man das Wasser nicht, denn ein Trocknen des empfindlichen Stoffes bei höherer Temperatur ist unzulässig. Wenn man den Gehalt an Peroxyd auf wasserfreie Substanz umrechnet, so erreicht er gegen 90%. Ein Aschengehalt ist nicht vorhanden.

Tabelle 3.

Subst.	0,1-n. $Na_2S_2O_3$ cm_3	Peroxyd %	0,1-n. NaOH cm^3	Säure %	Wasser %	Peroxyd auf wasserfreie Subst. bezogen, %
0,1662	18,18	70,02	2,00	7,83	22,15	89,94
0,1139	11,36	63,84	2,28	13,02	23,14	83,01
0,1059	12,04	72,78	1,62	9,95	17,27	87,98
0,1567	15,88	64,87	3,02	12,53	22,60	83,80

[1]) B. **29**, 1724 (1896).

5. Explosionsversuche mit cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyd.

Nach der Peroxydtheorie der *Kolbe*'schen Elektrosynthese muss die thermische Zersetzung des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyds dieselben Produkte liefern wie die Elektrolyse der Salze der Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure. Wir richteten darum unser Augenmerk in erster Linie auf den Nachweis von Cyclopropen oder von Propadien.

Das Peroxyd wurde in Mengen von 1—2 g in einem offenen Glasröhrchen in eine kleine Bronzebombe gebracht, die mit einem bis zum Boden reichenden Rohr (ähnlich wie eine Waschflasche) und zwei Präzisionshähnen versehen war. Die Bombe wurde rasch in ein auf 110° erhitztes Paraffinbad getaucht; das Peroxyd explodierte mit vernehmbarem Knall. Hierauf wurde die Bombe abgekühlt, und die Explosionsgase durch vorsichtiges Öffnen des Feinregulierhahns abgelassen und über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen. In der Bombe blieb ein verkohlter Rückstand.

In dem Gasgemisch fand sich nun überhaupt kein Kohlenwasserstoff mit drei Kohlenstoffatomen, weder ein cyclischer noch ein aliphatischer, sondern ausser Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasserstoff, nur Methan, Äthylen und etwas Acetylen, d. h. die beständigsten Gase, die erfahrungsgemäss bei hoher Temperatur aus anderen Kohlenwasserstoffen entstehen. Dies sowie der kohlige Rückstand erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Temperatur bei der brisanten Zersetzung des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyds zu sehr in die Höhe schiesst, und dass infolgedessen die primären Produkte den weniger charakteristischen Endprodukten des pyrochemischen Zerfalls Platz machen.

Wir geben als Beispiel die Zusammensetzung von 90,6 cm³ eines derartigen analysierten Gasgemisches an:

45,2 cm³ CO_2
2,4 cm³ C_3H_2 [1])
3,8 cm³ C_2H_4 [2])
19,6 cm³ CO
3,5 cm³ H_2 [3])
6,6 cm³ CH_4
9,5 cm³ N_2 [4])

Es erhob sich nun die Frage, ob Propadien, wenn es primär entstanden wäre, bei höherer Temperatur ein derartiges Kohlenwasserstoffgemisch zu liefern imstande ist, und ob man aus der Temperatur der pyrochemischen Zersetzung des Propadiens zurückschliessen kann auf die Temperatur, die im Augenblick der Explosion in der Bombe herrscht.

---

[1]) Rote Kupferverbindung, deutlich verschieden vom gelben Propin-Kupfer.

[2]) Nachgewiesen mit alkal. $K_2[HgJ_4]$-lösg., *G. Orlow*, B. **42**, 894 (1909); C_3H_2 und C_2H_4 getrennt nach *P. Lebeau* und *A. Damiens*, C. r. **156**, 557 (1913).

[3]) Palladiumsolpipette.

[4]) Aus der in der Bombe eingeschlossenen Luft.

S. Lebedew und *R. Mereschnowski*[1]) haben im Verlauf einer grossangelegten Untersuchung über die Polymerisation von Di-äthylen-Kohlenwasserstoffen das Propadien einer Temperatur von 140—150° ausgesetzt und nach mehrtägigem Erhitzen Polymerisation erzielt. Zum Studium des Verhaltens von Propadien bei höheren Temperaturen stellten wir reines Propadien nach den Angaben der eben genannten Autoren (von Allylalkohol ausgehend) dar und leiteten das getrocknete Gas in langsamem Strom durch ein Verbrennungsrohr, das mit Tontellerstückchen beschickt war und in einem elektrischen Röhrenofen erhitzt wurde. Zur Vermeidung von Explosionen wurde die Apparatur zuerst mit Kohlendioxyd gefüllt. Hinter der Röhre passierten die Gase eine leere Waschflasche zur Aufnahme flüssiger Kondensationsprodukte und gelangten dann in ein Gasometer.

Bei **400°** lagerte sich das Propadien in Propin um; ausserdem entstanden Polymerisationsprodukte. Das erhaltene Propin wurde von ammoniakalischer Kupfer(I)chloridlösung vollständig absorbiert und gab damit einen zeisiggelben Niederschlag; ebenso fällte es eine ammoniakalische Silber-diammin-salzlösung.

Gustavson und *Demjanow*[2]) haben gefunden, dass Propadien, in ätherischer Lösung mit Natriummetall auf 100° erhitzt, in Propin-Natrium übergeht. Die von uns beobachtete Umlagerung in Gasform war bisher nicht bekannt.

Bei **500°** trat wieder die Umlagerung in Propin ein.

Bei **600°** aber zeigte sich auf den Tontellerstückchen ein Belag von Kohle und das aus dem Ofen austretende Gas enthielt weder Propadien noch Propin, sondern Methan, Äthylen und Wasserstoff, nebst einem Rest von Kohlendioxyd (das zur Füllung der Apparatur gedient hatte) und daraus entstandenem Kohlenoxyd. Eine Analyse von 74,4 cm³ des Gasgemisches sei als Beispiel angeführt:

6,3 cm³ CO_2
12,7 cm³ C_2H_4
4,8 cm³ CO
17,5 cm³ H_2
33,0 cm³ CH_4

Es waren also mit Ausnahme von Acetylen dieselben Gase entstanden wie bei der Explosion von cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäureperoxyd; die Temperatur muss im Momente der Explosion auf mindestens 600° gestiegen sein. Es ist begreiflich, dass das bei 600° schon recht unbeständige Acetylen bei den Explosionsversuchen, wo die Temperatur nur im Augenblicke der Zersetzung ansteigt und unmittelbar nachher wieder sinkt, eher erhalten bleibt, als beim Erhitzen in der Röhre, wo Gleichgewichte erreicht werden[3]).

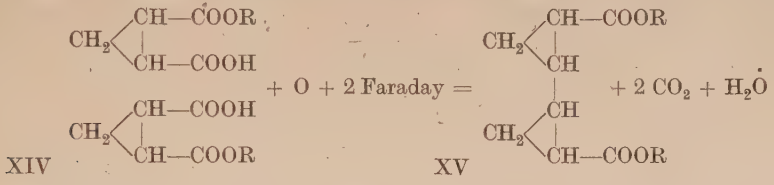
[1]) Ж. **45**, 1249—1388 (1913), C. **1914**, I. 1410.

[2]) J. pr. [2] **38**, 206 (1888).

[3]) Beim Explosionsversuch spielen möglicherweise katalytische Einflüsse der Wandung der Bombe eine Rolle.

6. Elektrolyse mit den Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure.

Nachdem die bisherigen Versuche ergeben hatten, dass die Elektrolyse der Salze der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure nicht zu cyclischen Abkömmlingen führt, sondern dass der Cyclopropanring an der Anode sowohl als bei der thermischen Zersetzung des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-peroxyds aufgesprengt und in aliphatische ungesättigte Verbindungen verwandelt wird, prüften wir noch die Möglichkeit einer Elektrosynthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker*[1]) mit den Salzen der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-estersäure XIV, die möglicherweise zu einem zweikernigen Cyclopropanabkömmling XV führen konnte:



XIV XV

Bei einer ersten Versuchsreihe arbeiteten wir mit dem Natriumsalz des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-monoäthylesters in wässriger Lösung, bei einer zweiten mit dem Natriumsalz des cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-monomethylesters in methylalkoholischer Lösung.

cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-diäthylester. 7,5 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure wurden in 15 g Äthylalkohol gelöst und nach Zusatz von 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Der auf diese übliche Weise gewonnene Di-äthylester ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von charakteristischem Geruch, und siedet unter 14 mm Druck bei 124°.

0,1921 g Subst. gaben 0,4059 g CO_2 und 0,1303 g H_2O
0,1480 g Subst. gaben 0,3146 g CO_2 und 0,1072 g H_2O

$C_9H_{14}O_4$	Ber. C 58,03	H 7,58%
	Gef. „ 57,62; 57,96	„ 7,59; 8,11%

cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-äthylestersaures Natrium. Die Darstellung durch partielle Verseifung des eben beschriebenen Diäthylesters gelang schlecht; darum wurde das Salz aus dem Anhydrid und Natriumäthylat gewonnen. 8 g cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-anhydrid wurden in 30 g Alkohol gelöst (es löst sich nicht vollständig) und zu der eisgekühlten Mischung langsam eine Lösung von 1,64 g Natrium (= 1 Val) in 30 g Alkohol zugetropft. Die Mischung kam nun zwei Stunden in ein Eis-Kochsalz-Gemisch, so dass sich die Hauptmenge des Natriumsalzes der Estersäure als voluminöse Krystallmasse ausschied; es wurde nach dem Waschen mit Alkohol und Äther im Vakuum getrocknet.

0,3538 g Subst. gaben 0,1465 g Na_2SO_4

$C_7H_9O_4Na$	Ber. Na 12,77%	Gef. Na 13,41%

[1]) A. **261**, 117 (1891); **274**, 55 (1893).

Die Elektrolyse der wässrigen Lösung dieses Estersalzes erfolgt unter starkem Schäumen, bei einer anodischen Stromdichte von 0,6 bis 1,0 Amp./cm², unter wirksamer Kühlung des Gefässes von aussen und der Lösung von innen durch eine kupferne, U-förmig gebogene, wasserdurchflossene Röhre, welche als Kathode diente. An der Anode bildeten sich kleine, dunkelgefärbte Öltröpfchen, die mit Äther extrahiert wurden; bei der Destillation unter 14 mm Druck ging eine erste Fraktion bei 124° über und erwies sich als der oben beschriebene Diäthylester der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure. Die zweite Fraktion destillierte teilweise unter Zersetzung bei 250°; sie war nur sehr klein (aus drei Elektrolysen mit zusammen 25 g Estersalz 0,3 g destilliertes Produkt), enthielt aber den synthetischen Ester. Der Ester sowohl als die daraus gewonnene Säure entfärben in alkalischer Lösung Permanganat augenblicklich und sind somit nicht cyclisch.

cis-Cyclopropan-1,2-dicarbon-methylestersaures Natrium. *L. Bouveault* hat gefunden[1]), dass die Adipinsäure-ester-Synthese nach *A. C. Brown* und *J. Walker* am besten verläuft, wenn man das Salz des Bernsteinsäure-monomethylesters in methylalkoholischer (statt in wässriger) Lösung elektrolysiert. Diese Verbesserung ist seither oft angewandt worden, z. B. in jüngster Zeit von *L. Ruzicka* und seinen Mitarbeitern[2]). Auch im vorliegenden Fall leistete sie gute Dienste.

Aus cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-anhydrid, gelöst in Methylalkohol, und Natriummethylat wurde wie oben das Natriumsalz der Methylestersäure dargestellt; da es in Methylalkohol leicht löslich ist, kann man es nur durch Abdampfen im Vakuum gewinnen, es ist aber dann nicht frei vom Salz der Dicarbonsäure.

0,2337 g Subst. gaben 0,1071 g Na_2SO_4

$C_6H_7O_4Na$ Ber. Na 13,85% Gef. Na 14,84%

Die Elektrolysen von im ganzen 14,5 g Halbestersalz, mit 0,5 Amp./cm² anodischer Stromdichte, lieferten bei der Destillation unter 3 mm Druck als erste Fraktion bei 110° den cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure-dimethylester:

17,652 mg Subst. gaben 34,529 mg CO_2 und 10,252 mg H_2O

$C_7H_{10}O_4$ Ber. C 53,14 H 6,37%

Gef. „ 53,34 „ 6,50%

Als zweite Fraktion ging bei 160° unter 3 mm Druck der erwartete synthetische Ester über:

14,062 mg Subst. gaben 31,104 mg CO_2 und 8,989 mg H_2O

15,10 mg Subst. gaben 33,333 mg CO_2 und 9,986 mg H_2O

$C_{10}H_{14}O_4$ Ber. C 60,57 H 7,12%

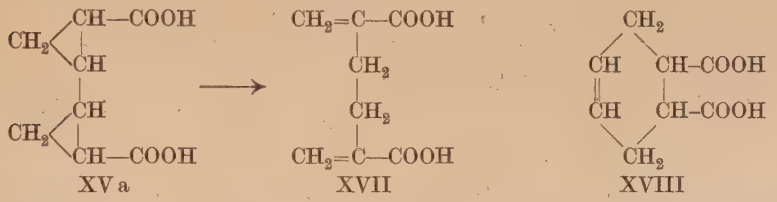
Gef. „ 60,32; 60,20 „ 7,15; 7,40%

Aber dieser Ester ist nicht der Bi-cyclopropan-dicarbonsäure-dimethylester (XV), denn sowohl der Ester als die durch Verseifung mit Kalilauge erhaltene Säure vom Smp. 180° entfärben sodaalkalische

[1]) Bl. [3] **29**, 1038 (1903). [2]) Helv. **11**, 1179 (1928).

Permanganatlösung augenblicklich. Wir haben es demnach vermutlich mit einer aliphatischen ungesättigten Säure zu tun. Die Subercolsäure $C_8H_{10}O_4$ von *Hell* und *Rempel*[1]) scheidet aus, weil sie bei 225—230° unter partieller Zersetzung subliniert ohne zu schmelzen; ebensowenig kommen die Oktadien-disäure von *Piccinini*[2]) mit unbekannter Lage der Doppelbindungen vom Smp. 228°, oder die Okta-3,5-dien-disäure von *R. Willstaetter* und *M. Bommer*[3]), Formel XVI, Smp. 260°, in Betracht. Wohl aber könnte vorliegen die $\Delta^{\alpha,\varepsilon}$-Hexadien-$\beta,\varepsilon$-dicarbonsäure XVII ($\alpha,\alpha'$-Dimethylen-adipinsäure) von *J. L. Simonson*[4]), Smp. 180—181°; die Umlagerung der erwarteten Bi-cyclopropan-dicarbonsäure XVa in die $\Delta^{\alpha,\varepsilon}$-Hexadien-$\beta,\varepsilon$-dicarbonsäure XVII würde völlig der Umlagerung des Cyclopropens XI in das Propadien XII entsprechen.

XVI HOOC—CH_2—CH=CH—CH=CH—CH_2—COOH



XV a XVII XVIII

Endlich ist nicht ganz ausgeschlossen die cis-Δ^4-Tetrahydrophtalsäure XVIII von *Baeyer*[5]) vom Smp. 194°, deren Bildung durch Ringerweiterung zu deuten wäre. Leider gestatteten die geringen Ausbeuten am elektrosynthetischen Produkt nicht, die Identität unserer Säure einwandfrei festzustellen.

7. *Schluss.*

Ein Schluss lässt sich aber mit Sicherheit aus den vorliegenden Versuchen ziehen: es ist bei der cis-Cyclopropan-1,2-dicarbonsäure so wenig als bei der Cyclopropan-carbonsäure bis jetzt gelungen, eine Elektrosynthese so durchzuführen, dass Cyclopropan- oder Cyclopropenverbindungen entständen, stets tritt Sprengung des Dreirings ein. Diese Beobachtungen lassen es wünschenswert erscheinen, die am Anfang aufgezählten älteren Angaben über vollzogene Elektrosynthesen mit ringförmig gebauten Säuren gelegentlich einer Nachprüfung zu unterziehen und zu ermitteln, von welcher Gliederzahl an die Ringe genügend beständig sind, um als Anodenprodukte zu erscheinen.

---

[1]) B. **18**, 820 (1885).
[2]) G. **29**, II, 110 (1899).
[3]) A. **422**, 28 (1921).
[4]) Soc. **107**, 783 (1915).
[5]) A. **269**, 203 (1892).

Curriculum vitae.

Am 20. März 1903 wurde ich, Hans Spiegelberg, in Basel geboren, als Sohn des Gottfried Spiegelberg, Beamter der S.B.B., von Aarburg (Kt. Aargau) und dessen Gattin Ida geb. Blatter.

Im Jahre 1906 siedelten meine Eltern nach Binningen über. Ich besuchte die Primarschule Binningen, die Bezirksschule Therwil und die obere Realschule Basel, woselbst ich im Herbst 1922 das Maturitätszeugnis erwarb. Seither widmete ich mich mit Unterbruch des Sommersemesters 1924, während dessen ich Militärdienst zu leisten hatte, dem Studium der Chemie an der Universität Basel. Im Frühjahr 1925 bestand ich das anorganische und das physikalisch-chemische Vorexamen, im Sommer 1926 das organische Vorexamen. Seit dem Sommersemester 1926 arbeitete ich an der vorliegenden Dissertation, die ich Ende Wintersemester 1928—29 abschliessen konnte.

Seit 1. Januar 1929 bin ich an der Anstalt für anorganische Chemie als Unterrichtsassistent angestellt.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Professoren: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, Emde, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, P. Häberlin, H. Kreis, W. Matthies, P. Ruggli, H. Rupe, Salin, O. Schüepp, G. Senn, O. Spiess, J. C. West, L. Zehnder, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt. Insbesondere fühle ich mich Herrn Prof. Fr. Fichter für sein stetes Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, sowie für die Überlassung teuren Ausgangsmaterials aus dem Geschenkfonds der Anstalt für anorganische Chemie zu Dank verpflichtet.